UEBER DIE

BEIM BENETZEN PULVERFÖRMIGER KÖRPER AUFTRETENDE WÄRMETÖNUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

FRANZ MEISSNER

AUS GÖTTINGEN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1886.

Wird ein fein vertheilter, pulverförmiger Körper von einer Flüssigkeit benetzt, so tritt bei diesem Vorgang bekanntlich eine Temperaturänderung auf.

Pouillet[1]) hat zuerst im Jahre 1822 über diese Erscheinung umfassende Versuche angestellt, die späteren Arbeiten als Basis dienten. Er wandte dabei von festen Körpern sowohl anorganische, wie Metall-, Glas-, Ziegel-, Porzellanpulver etc., als auch in besonders grosser Zahl organische, wie fein vertheilte Kohle, Holz, Stärke, verschiedene Rindenarten, Wurzeln etc., dann Seide, Wolle, Haare, Fasern, Elfenbein, Horn u. a. m. an und liess durch diese Oel, Alkohol, Essigäther und destillirtes Wasser einsaugen.

Als Resultat zeigte sich in allen Fällen eine Temperaturerhöhung, allerdings wesentlich verschieden bei anorganischen und organischen Substanzen. Mit ersteren erhielt er in über 50 Versuchen eine Temperaturerhöhung, welche zwischen $^1/_4{}^0$ und $^1/_2{}^0$ C. schwankte, während er bei Anwendung organischer Körper eine solche zwischen 2^0 und 10^0 beobachtete.

Auf diese fundamentale Arbeit Pouillet's fussend, hat dann, abgesehen von einer kleinen Mittheilung Ventzke's[2]), im Jahre 1865 C. G. Jungk[3]) eine Reihe von Versuchen über die vorliegende Erscheinung gemacht, bei denen als Flüssigkeit nur Wasser benutzt wurde. Dieselben unterscheiden sich bedeutend von denen Pouillet's. Einmal hat Jungk die Methode durch Anwendung einer Thermosäule verfeinert und dann zuerst die Temperaturen, bei denen er arbeitete, berücksichtigt. Jungk fand eine Temperaturer-

1) Pouillet, Ann. de chim. et de phys. **20.** p. 141. 1822; Bull. des scienc. etc. 1822. p. 107; Gilb. Ann. **73.** p. 356. 1823.

2) Ventzke, Dingl. Journ. **129.** p. 144. 1853.

3) Jungk, Pogg. Ann. **125.** p. 292. 1865.

höhung, wenn er Wasser von einer über 4° liegenden Temperatur durch reinen Flusssand aufsaugen liess, dagegen eine Temperaturerniedrigung bei Anwendung von Wasser unter 4°. Auch bei der Absorption von Wasser durch Schnee beobachtete er ein Sinken der Temperatur.

Nächstdem hat O. Maschke[1]) bei Versuchen mit amorpher Kieselsäure ebenfalls Erwärmungen beobachtet, und zwar von 1,2° im Minimum bis 7,8° im Maximum, bei einer Lufttemperatur zwischen 14,8° und 20,9°. Mit Benzin erhielt er bei 19,5° eine Temperaturerhöhung von 5,8° und mit Alkohol eine solche von ca. 13°. Beim Aufsaugen von Wasser durch Glas- und Quarzpulver konnte Maschke keine Temperaturänderung constatiren.

Uebereinstimmend damit fand auch T. Tate[2]) beim Aufsaugen von Wasser durch trockenes, ungeleimtes Papier eine Temperaturerhöhung von 2,8° und 5,9°.

Die angeführten Versuche, speciell diejenigen Jungk's sind nun jedenfalls für eine Erklärung der fraglichen Erscheinung von grösster Bedeutung; da sie jedoch nicht sehr umfassend und genau sind, habe ich dieselben auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kundt wiederholt und, mit besonderer Berücksichtigung der unter dem Dichtigkeitsmaximum des Wassers liegenden Temperaturen, erweitert.

Methode und Beobachtungen.

Nach einigen orientirenden Vorversuchen[3]), welche die früheren Beobachtungen bestätigten, habe ich nach zwei Methoden die in Frage stehende Erscheinung untersucht, welche

---

1) Maschke, Pogg. Ann. **146.** p. 431. 1872.

2) Tate, Phil. Mag. (4) **20.** p. 508. 1860.

3) Dieselben ergaben beim Eintauchen der pulverisirten Substanz in die Flüssigkeit u. a.: für Kieselsäure und destillirtes Wasser:

Temp. des Wassers . .	15,0	16,5	11,2	11,4	11,0°
Temperaturänderung .	+5,7	+6,37	+5,78	+5,0	+4,82°

Ein Versuch mit Kieselsäure und Petroleum ergab eine Temperaturerhöhung von +3,15°, ein solcher mit Sand und destillirtem Wasser +0,26°, dagegen mit Smirgel und destillirtem Wasser keine Temperaturänderung.

ich durch die Bezeichnung „thermometrische“ und „calorimetrische“ voneinander unterscheiden möchte.

Was das angewandte Material betrifft, so ist zu beachten, dass fast alle früheren Arbeiten die Möglichkeit einer chemischen Wirkung zwischen Flüssigkeit und Pulver mehr oder weniger zulassen; Pouillet z. B. wandte organische Körper an, die zum Theil zweifellos von den Flüssigkeiten angegriffen wurden. Es musste demnach eine Substanz gewählt werden, auf welche einmal die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten chemisch nicht einwirken, und die ausserdem einer möglichst feinen Vertheilung fähig war. Diesen beiden Bedingungen schien mir die amorphe Kieselsäure am besten zu genügen. Dieselbe wurde durch Fällung mit Salzsäure aus kieselsaurem Kali dargestellt und nach mehrfachem Reinigen durch Waschen und Auskochen mit destillirtem Wasser und Salzsäure[1]) sorgfältig ausgeglüht, was ich vor jedem Versuche wiederholte. Bei den anderen pulverisirten Substanzen, welche ich ausserdem benutzte, wurde im allgemeinen ähnlich verfahren. Was die Flüssigkeiten anlangt, so wandte ich besonders wiederholt und sorgfältig destillirtes Wasser, Benzol und Amylalkohol (95 Proc.) an, letztere in dem Grade gereinigt, wie sie im Handel sind.

a) Thermometrische Methode.

Bei dieser ersten Methode wurde das zum Einsaugen der Flüssigkeit bestimmte Pulver in ein dünnwandiges, cylindrisches Glasgefäss *a* (vgl. Fig. 1) von 6,3 cm Höhe und 4 cm Durchmesser gebracht, welches durch einen vierfach durchbohrten Kautschukpfropfen luftdicht verschlossen war. In die mittlere dieser Bohrungen wurde das zur Messung dienende Thermometer *c* eingeführt. Dasselbe war in $0{,}1^0$ getheilt und vor der Untersuchung geprüft. Eine der Seitenbohrungen nahm ein Knierohr mit Hahn auf, welches durch Bleileitung mit einer Wasserpumpe in Verbindung stand; durch die andere Bohrung führte ein ähnliches Rohr zu einem aus dem Baumwollpfropfen *d*, dem Chlorcalciumrohr *e*

1) Vgl. Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. 1. p. 941.

und der Schwefelsäureflasche *f* bestehenden Trockenapparat. Durch eine vierte Bohrung endlich ging ein gebogenes 10 cm langes Glasrohr von 5 mm Durchmesser, welches oben in den Flüssigkeitsbehälter *b* überging und unmittelbar unter demselben durch einen Hahn *g* verschlossen werden konnte (vgl. Fig. 1_a). Das letztgenannte Gefäss war ein Glascylinder von 15 cm Höhe und 2 cm Durchmesser.

Behufs Vorbereitung des Versuches wurde zunächst der ganze Apparat, speciell das Absorptionsgefäss *a* längere Zeit (vier Stunden) ausgetrocknet, sodann der Kautschukpfropfen herausgenommen, und das Absorptionsgefäss möglichst schnell mit der zum Versuch bestimmten, abgewogenen Menge des Pulvers gefüllt. Nach Verschluss desselben gab ich nun auch vorsichtig die abgemessene Quantität Flüssigkeit in den Behälter *b*, der dann ebenfalls durch einen ein Thermometer tragenden Kork verschlossen wurde. Selbstverständlich musste das vollständige Dichthalten des Hahnes *g* auch ohne Fettung vorher geprüft sein. Die Oeffnung des Ausflussrohres befand sich unmittelbar über der Oberfläche des Pulvers.

Nachdem nunmehr nochmals ca. zwei Stunden ein trockener Luftstrom durch den Apparat gegangen war, und sich der Temperaturausgleich, gewöhnlich über Nacht, vollzogen hatte, wurde die Temperatur von Luft, Flüssigkeit und pulverisirter Substanz bestimmt, dann langsam durch Oeffnen des Hahnes *g* der Zufluss der Flüssigkeit eingeleitet, und unmittelbar darauf das Thermometer in der pulverisirten Substanz beobachtet. Sobald dieses stationär geworden war, wurden alle drei Temperaturen abermals abgelesen, was ich nach zehn Minuten wiederholte. Zum Schluss bestimmte ich jedesmal das Gewicht des im Absorptionsgefäss enthaltenen Gemisches, um den im Gefäss *b* etwa zurückgebliebenen Flüssigkeitsrest in Rechnung ziehen zu können.

Der Raum, in welchem diese Untersuchung ausgeführt wurde, genügte im allgemeinen den für derartige Arbeiten schon von Pouillet gestellten Anforderungen völlig. Derselbe liegt im Souterrain des physikalischen Instituts, und zwar mit dem einzigen, sehr grossen Fenster nach Norden. Die Temperaturdifferenz zwischen nachmittags, wo die Ver-

suche vorbereitet wurden, und morgens, wo ich dieselben ausführte, also nahezu innerhalb zwölf Stunden, betrug in den Sommermonaten im Maximum durchschnittlich 1°, während sie im Winter zwischen 0,5° und 0,6° schwankte. Bei den Versuchen, welche sich auf niedere Temperaturen bezogen, wurde das Fenster Tag und Nacht offen gehalten, und ausserdem durch sorgfältigen Verschluss der Thüren äussere Wärmeeinflüsse vermieden. Beim Ablesen der Thermometer schützte ich den Apparat durch Glasplatten gegen die Einwirkung der Körperwärme.

Die angewandten Mengen beiderlei Substanzen waren durch die Dimensionen des Apparates in gewisse Grenzen eingeschlossen, jedoch suchte ich innerhalb derselben, bei einer Reihe von Versuchen wenigstens, zu wechseln. Einige vollständige Versuche sind im Folgenden zusammengestellt:

I. Juli, 1885.

9,34 g Kieselsäure und 18,99 g destillirtes Wasser.

	Temperaturen in		
	Luft	Wasser	Kieselsäure
Vor dem Versuch	18,5°	18,5°	18,43°
Nach dem Einfluss des Wassers .	18,7°	—	21,74°
10 Min. nach dem Versuch . . .	18,7°	—	21,31°

Temperaturänderung: +3,31°. Gewicht des Gemisches: 28,32 g.

II. Juli, 1885.

9,92 g Kieselsäure und 18,75 g Benzol.

	Temperaturen in		
	Luft	Benzol	Kieselsäure
Vor dem Versuch	19,4°	19,5°	19,34°
Nach dem Einfluss des Benzols .	19,5°	—	24,42°
10 Min. nach dem Versuch . . .	19,6°	—	23,02°

Temperaturänderung: +5,08°. Gewicht des Gemisches: 28,49 g.

III. October, 1885.

10,08 g Kieselsäure und 14,81 g Amylalkohol.

	Temperaturen in		
	Luft	Alkohol	Kieselsäure
Vor dem Versuch	11,9°	12,1°	12,02°
Nach dem Einfluss des Alkohols .	11,9°	—	19,43°
10 Min. nach dem Versuch . . .	11,9°	—	18,32°

Temperaturänderung: +7,41°. Gewicht des Gemisches: 24,71 g.

Eine Reihe der so mit Kieselsäure und destillirtem Wasser erhaltenen Resultate geben Tabelle I und II, von denen die erste sich auf Temperaturen über, die zweite auf solche unter 4° bezieht.

Tabelle I.

1. Versuche mit Kieselsäure und Wasser über 4°.

Gewichtsmengen von		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temperaturänderung
Kieselsäure	dest. Wasser	Luft	Wasser	vor dem Versuch	nach Einfl. d. Wassers	
g	g					
9,11	21,39	19,4°	19,4°	19,22°	22,64°	+3,42°
9,83	18,45	19,1	19,1	19,1	22,62	+3,52
9,3	21,08	19,1	19,1	18,9	23,03	+4,13
10,07	22,83	18,4	18,5	18,4	21,52	+3,12
9,34	18,99	18,5	18,5	18,43	21,74	+3,31
9,65	22,47	18,4	18,4	18,32	22,16	+3,84
6,13	14,72	18,8	18,4	18,72	21,52	+2,80
(16,53)	(34,45)	16,8	16,7	16,61	20,02	+3,41
(52,7)	(48,3)	14,51	14,64	14,62	21,0	+6,38
(47,87)	(100,0)	14,8	14,5	14,64	19,67	+5,03
(59,9)	(50,0)	14,2	14,12	14,62	21,36	+6,74
10,44	12,74	11,05	11,1	11,05	14,02	+2,97
9,82	11,95	10,9	10,9	10,91	14,72	+3,33
15,47	9,84	10,8	10,8	10,78	16,43	+5,55
16,92	11,1	10,6	10,7	10,63	15,62	+4,99
13,97	10,9	10,7	10,7	10,8	17,22	+6,42
22,27	10,81	10,5	10,6	10,54	16,32	+5,78
10,42	13,05	10,6	10,6	10,7	14,72	+4,02
6,02	14,2	10,5	10,5	10,52	13,62	+3,1
9,55	27,0	10,1	10,2	10,22	13,12	+2,9
16,67	11,9	4,3	4,1	3,9	8,8	+4,9

Die Werthe sind hier und in den folgenden Tabellen nach den Temperaturen der Flüssigkeit geordnet.

Tabelle II.

2. Versuche mit Kieselsäure und Wasser unter 4°.

Gewichtsmengen von		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temperaturänderung
Kieselsäure	dest. Wasser	Luft	Wasser	vor dem Versuch	nach Einfl. d. Wassers	
g	g					
11,35	12,01	3,7°	3,8°	3,7°	7,35°	+3,65°
11,29	12,87	3,0	3,4	3,35	7,04	+3,69
16,8	11,05	2,8	2,9	2,8	8,0	+5,2
16,31	12,7	2,8	2,7	2,7	7,2	+4,5
16,29	10,59	2,3	2,3	2,2	6,8	+4,6
10,97	12,4	1,9	2,3	2,02	5,92	+3,9
16,83	11,65	2,2	2,2	1,9	7,4	+5,5
15,47	12,25	2,0	2,1	2,1	5,6	+3,5
16,74	11,14	1,6	2,0	1,7	5,3	+3,6
10,87	12,8	1,7	1,8	1,8	5,8	+4,0
10,98	12,83	0,9	0,8	0,8	3,81	+3,01
10,61	12,95	0,7	0,7	0,56	4,0	+3,44
10,77	12,8	0,2	0,3	0,3	3,8	+3,5
10,64	12,74	0,2	0,2	0,27	3,87	+3,6
10,78	13,8	−0,2	0,0	−0,02	3,22	+3,24

Die Tabelle I[1]) zeigt, dass übereinstimmend mit den Versuchen obengenannter Beobachter bei Temperaturen über 4° in allen Fällen eine Temperaturerhöhung eintrat; Tabelle II dagegen, dass widersprechend den von Jungk erhaltenen Resultaten auch bei Wasser unter 4° eine Temperaturerhöhung beobachtet wurde, und zwar sind die Beträge der letzteren von den über dem Dichtigkeitsmaximum erhaltenen nicht wesentlich abweichend. Es resultirt nämlich aus den bei Temperaturen des Wassers zwischen 0,0° und 3,8° erhaltenen Werthen eine mittlere Temperaturerhöhung von 3,9°, während sich aus fünf bei einer mittleren Temperatur von 10,7° gemachten Beobachtungen vergleichsweise eine solche von 4,5° ergibt.

Ueber eine Beziehung zwischen den Mengenverhältnissen

1) Die in Tabelle I und III eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf einige mit einem grösseren Absorptionsgefäss gemachte Versuche.

der angewandten Substanzen und den beobachteten Temperaturzunahmen lassen diese Versuche nichts Bestimmtes erkennen. Bezüglich der abweichenden Werthe letzterer untereinander muss jedoch beachtet werden, dass die völlige Benetzung des Pulvers wohl nach dem äusseren Anschein constatirt werden konnte, jedoch thatsächlich durchaus nicht immer stattgefunden haben wird. Jedenfalls wurde aber in allen Fällen dafür gesorgt, dass die angewandte Flüssigkeitsmenge auch vollständig in das Pulver eindrang.

Einen etwas grösseren Werth ergaben im Mittel die Versuche, bei denen Benzol zum Benetzen der amorphen Kieselsäure verwandt wurde.

Tabelle III.

Versuche mit Kieselsäure und Benzol.

Gewichtsmengen von		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temperaturänderung
Kieselsäure	Benzol	Luft	Benzol	vor dem Versuch	nach Einfl. d. Benzols	
g	g					
8,16	15,78	20,2°	20,2°	20,0°	24,32°	+4,32°
9,91	18,04	19,8	19,9	19,62	24,72	+5,10
10,52	19,06	19,8	19,8	19,59	24,59	+5,00
9,68	17,99	19,7	19,8	19,7	25,61	+5,91
10,06	18,46	19,6	19,7	19,51	25,12	+5,61
9,92	18,75	19,4	19,5	19,34	24,42	+5,08
9,99	18,02	19,4	19,4	19,27	25,12	+5,85
10,28	18,44	19,3	19,3	19,2	23,92	+4,72
10,12	17,5	19,0	19,1	18,97	24,12	+5,15
10,33	23,92	18,7	18,7	18,53	23,12	+4,59
(43,65)	(52,7)	15,4	15,3	15,08	21,17	+6,09
(50,16)	(54,6)	14,9	14,9	14,52	22,95	+8,43

Aus acht von den im allgemeinen unter nahezu gleichen Bedingungen erzielten Werthen dieser Reihe folgt für eine durchschnittliche Temperatur des Benzols von 19,4° eine mittlere Temperaturerhöhung von +5,25°.

Die bedeutendste Wärmeentwickelung beobachtete ich bei nachstehenden Versuchen mit Amylalkohol.

Tabelle IV.

Versuche mit Kieselsäure und Amylalkohol.

Gewichtsmengen von		Temperaturen in		Temperaturen der Kieselsäure		Temperaturänderung
Kieselsäure	Alkohol	Luft	Alkohol	vor dem Versuch	nach Einfl. d. Alkohols	
g	g					
9,68	15,64°	19,4°	19,4°	19,22°	27,62°	+8,4°
10,18	15,44	19,1	19,2	19,02	27,87	+8,85
10,09	14,73	19,1	19,1	18,82	27,94	+9,12
9,72	15,5	19,0	19,0	18,78	25,02	+6,24
10,02	14,63	12,6	12,8	12,72	19,88	+7,16
9,67	12,19	12,7	12,8	12,79	21,52	+8,73
10,87	15,49	12,1	12,4	12,22	19,97	+7,75
10,08	14,81	11,8	12,1	12,02	19,43	+7,41
10,14	14,71	11,8	12,0	12,02	19,22	+7,20
10,0	14,81	11,8	12,0	11,92	21,62	+9,70

Hier erhält man vergleichsweise aus sechs bei einer mittleren Temperatur des Alkohols von 12,4° gemachten Beobachtungen eine Temperaturerhöhung von +7,5° im Durchschnitt.

Zwei mit absolutem Alkohol angestellte Versuche hatten das Resultat:

Gewicht d. Kiesels.	Gewicht d. Alkoh.	Temperaturen in Luft	Temperaturen in Alkohol	Temperaturen der Kieselsäure		Temp.-Aender.
g	g					
49,5	71,2	15,5°	15,22°	15,33°	21,44°	+6,11°
49,01	75,6	15,1	15,13	15,22	21,57	+6,35

Diese Werthe schliessen sich also den mit Amylalkohol erhaltenen an.

Wählt man aus jeder der drei Versuchsreihen Beobachtungen mit möglichst gleichen Bedingungen heraus, so erhält man beispielsweise:

9,8 g	Kieselsäure und	18,5 g	Wasser	von 19,1° gaben	+3,52°
10,1 „	„	„ 17,5 „	Benzol	„ 19,1 „	+5,15
9,7 g	„	„ 15,5 „	Amylalkohol	„ 19,0 „	+6,24.

Ausser diesen Versuchen mit amorpher Kieselsäure wurden dann noch einige andere feste Substanzen untersucht, welche im allgemeinen viel geringere Temperaturerhöhungen gaben, wie aus einigen diesbezüglichen Resultaten zu erkennen ist.

Tabelle V.

Versuche mit anderen Substanzen.

Substanzen				Temperaturen in		Temp. in der festen Substanz		Temp.-Aenderung
fest	Gewicht	Flüssigkeit	Gewicht	Luft	Flüssigkeit	vor. d. Vers.	nach Einfl. d. Flüssigk.	
	g		g					
Stärke [1])	62,06	dest Wasser	75,5	15,3°	15,41°	15,34°	17,14°	+1,8°
(Weizen-)								
„	50,16	„	66,83	15,3	15,4	15,33	16,14	+0,81
Smirgel	48,2	dest. Wasser	53,1	13,6	13,4	13,64	13,86	+0,22
„	43,7		50,2	14,0	14,1	14,0	14,12	+0,12
Magnesia usta	14,42	dest. Wasser	79,68	14,9	14,32	14,33	14,48	+0,15
	15,21		81,9	14,8	14,8	14,76	15,03	+0,27
Magnesia	21,6	Benzol	44,7	15,2	15,3	15,16	15,52	+0,36

Dass die an sich sehr fein vertheilte Magnesia usta nur eine so geringe Temperaturerhöhung ergab, liegt wohl zum Theil an dem Bestreben dieses Körpers, sich bei Zutritt der Flüssigkeit zusammenzuballen, eine Art Pfropfen zu bilden und so ein weiteres Eindringen der Flüssigkeit zu verhindern.

Mit Glaspulver konnte ich bei diesen Versuchen in keinem Fall eine Temperaturänderung wahrnehmen.

Schon aus der oben mitgetheilten Versuchsanordnung geht hervor, dass die bisher besprochene „thermometrische" Methode, auf welche die Arbeit Pouillet's zunächst geführt hatte, für die Zwecke der Untersuchung allein nicht genügen konnte. Die mit ihr erhaltenen Resultate gestatten nämlich keine genaue Berechnung[2]) der entwickelten Wärmemengen,

1) E. Wiedemann und Lüdeking erhielten bei der Quellung von 2 g Stärke in 10 g Wasser eine Temperaturerhöhung von +0,8° und +0,7°. (Wied. Ann. **25.** p. 150. 1885.)

2) Berechnet man unter Vernachlässigung des Wasserwerthes des Gefässes aus den Temperaturerhöhungen die Wärmemengen, so erhält man z. B. für Kieselsäure (spec. Wärme = 0,1913 nach Regnault) und destillirtes Wasser von 19,1° 72 Grammcalorien.

da bei dem wechselnden Raumtheil, welchen die Kieselsäure in dem Absorptionsgefäss bei den einzelnen Versuchen einnahm, die Wärmeleitung und Wärmeabgabe an die Gefässwände, sowie die umgebende Luft nicht wohl in Rechnung gezogen werden können. Da nun aber von früheren Beobachtern über die entwickelten Wärmemengen ebenfalls keine Angaben vorliegen, so musste es unbedingt wünschenswerth erscheinen, die Erscheinung durch eine Methode zu prüfen, welche direct die Wärmemengen zu beobachten erlaubte. Ausserdem war mir daran gelegen, eine Anzahl von Beobachtungen bei 0^0 zu erhalten, was bisher nur selten möglich gewesen war. Ich habe nun aus diesen Gründen eine zweite, oben bereits als „calorimetrische" bezeichnete Methode in Anwendung gebracht, welche von den, der ersten anhaftenden Mängeln frei sein dürfte.

b. Calorimetrische Methode.

Ein Bunsen'sches Eiscalorimeter wurde zunächst nach bekannter Weise vorbereitet.[1]) Die benutzte Capillare hatte einen Durchmesser von 0,3 mm, das Volumen eines Scalentheiles betrug 0,000 811 3 ccm. Sodann wurde in das zum Instrument selbst gehörige, eingeschmolzene Rohr *a* (vgl. Fig. 2) ein zweites, etwas längeres und möglichst dünnwandiges *b* eingeschoben, welches die pulverisirte Substanz aufzunehmen bestimmt war. Der Zwischenraum zwischen ihm und dem eigentlichen Calorimeterrohr wurde mit Wasser ausgefüllt. In dieses zweite Rohr führte ich ein drittes, am besten ein Reagenzglas mit dünnem Boden *c*, welches, mit seinem Rand über den des zweiten Rohres greifend, als Flüssigkeitsbehälter diente. Nach der Füllung wurde das Reagenzglas mit einem Kork gut verschlossen, die Mündungen aller drei Röhren mit Baumwolle dicht umgeben, und sodann der ganze Apparat bis zu dieser Umhüllung in möglichst reinen Schnee gepackt.

Hatte, was durchschnittlich 30 Minuten dauerte, der Apparat mit den eingebrachten Substanzen die Temperatur 0^0, und damit das Quecksilber in der Capillare einen statio-

1) Bunsen, Pogg. Ann. **141.** p. 1. 1870.

nären Stand angenommen, so wurde das Reagenzglas einen Moment geöffnet, der Boden desselben mit einem darin befindlichen Glasstab durchgestossen, und dann die Mündung sofort wieder verschlossen, nachdem der Stab entfernt war. Hierdurch kam die Flüssigkeit mit dem, im zweiten Rohr befindlichen Pulver in Berührung, und die bei der Benetzung entwickelte Wärme konnte in bekannter Weise an dem zurückgehenden Quecksilberfaden der Capillare gemessen werden.

Durch Vermeidung von grösseren Temperaturdifferenzen im Apparat, also besonders durch vorheriges Abkühlen der einzuführenden Röhren und Substanzen war es möglich, einmal mehrere Versuche hintereinander zu machen und dann mit demselben Calorimeter nahezu zwei Wochen zu arbeiten, ohne dass eine Erneuerung des Eismantels nothwendig geworden wäre.

Da diese Versuchsreihe von besonderem Interesse sein musste, insofern überall Beobachtungen bei 0° bisher nicht oder doch nur in ganz geringer Anzahl vorlagen, so habe ich dieselbe auch noch auf andere pulverisirte Substanzen, nämlich u. a. Magnesia usta, fein vertheiltes Glas, geschlemmten Smirgel und Thierkohle ausgedehnt. Von Flüssigkeiten kamen ausser destillirtem Wasser noch Amylalkohol und Glycerin in Anwendung. Jeder Versuch dauerte im allgemeinen $^3/_4$ bis 1 Stunde.

Der Verlauf eines solchen wird aus folgenden ausführlichen Angaben deutlich werden.

Januar 1886.

3,6 g Kieselsäure und 2,34 g destillirtes Wasser.

Der Quecksilberfaden stand vor dem Versuch:

um	5^h 1′	abends	bei 56,1
„	— 2	„	„ 56,1
„	— 3	„	„ 56,1
„	— 4	„	„ 56,1
„	— 5	„	„ 56,1.

Stand des Quecksilbers nach Einstossen des Bodens.

t	Stand	t	Stand	t	Stand	t	Stand
5^h 5,5′	76,5	13,0′	214,1	20,5′	229,8	28,0′	237,0
6,0	90,7	— 5	215,6	21,0	230,5	— 5	238,0
— 5	123,1	14,0	217,0	— 5	230,9	29,0	238,3
7,0	142,4	— 5	218,8	22,0	231,5	— 5	239,0
— 5	162,3	15,0	220,5	— 5	231,8	30,0	239,8
8,0	175,2	— 5	221,3	23,0	231,8	— 5	239,8
— 5	185,6	16,0	222,9	— 5	231,8	31,0	239,9
9,0	190,0	— 5	223,7	24,0	231,8	— 5	239,9
— 5	196,1	17,0	224,1	— 5	231,8	32,0	239,9
10,0	197,8	— 5	225,0	25,0	231,8	— 5	239,9
— 5	202,0	18,0	226,0	— 5	231,8	33,0	239,9
11,0	204,8	— 5	226,1	26,0	231,8	— 5	239,9
— 5	207,0	19,0	226,2	— 5	221,8	34,0	239,9
12,0	210,7	— 5	226,9	27,0	232,9	— 5	239,9
— 5	211,8	20,0	228,0	— 5	235,8	35,0	239,9

Ausschlag: 183,8 Scalentheile (mm).

Eine Anzahl der auf diese Weise gewonnenen Resultate gibt Tabelle VI, welche neben den directen Ablesungen am Quecksilber zugleich die berechneten[1]) Wärmemengen enthält.

Tabelle VI.

Calorimetrische Versuche.

Pulver	Gewicht	Flüssigkeit	Gewicht	Ausschlag 1 Scalenth. = 1 mm	Entwickelte Wärmemengen
	g		g	mm	Grammcal.
Kieselsäure	5,0	dest. Wasser	5,0	268,9	19,1
„	3,6	„ „	2,34	183,8	13,0
„	3,0	„ „	2,5	118,3	8,4
„	2,0	„ „	2,0	57,2	4,1
„	1,0	„ „	2,0	54,5	3,9
„	3,0	Amylalkohol	4,13	118,6	8,4
„	1,2	„	1,5	81,5	5,8
„	3,0	Glycerin	6,64	35,4	2,5
Magnesia usta	1,69	dest. Wasser	9,1	38,3	2,7
„ „	1,0	„ „	3,0	17,1	1,2
„ „	0,8	Amylalkohol	4,18	8,8	0,6
Glaspulver	3,6	dest. Wasser	2,0	23,3	1,7
„	3,0	„ „	3,85	14,0	1,0
„	3,5	Amylalkohol	1,9	7,6	0,5

1) Vgl. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Phys. 4. Aufl. p. 87. 1880.

Pulver	Gewicht	Flüssigkeit	Gewicht	Ausschlag 1 Scalenth. = 1 mm	Entwickelte Wärmemengen
	g		g	mm	Grammcal.
Smirgel	3,8	dest. Wasser	3,25	36,3	2,6
„	3,0	Amylalkohol	2,0	20,9	1,5
Thierkohle	2,0	dest. Wasser	3,57	65,9	4,7
„	1,77	„ „	2,45	99,0	7,0
„	1,3	„ „	2,79	48,8	3,5

Die Wärmemengen sind in Grammcalorien und auf eine Decimale abgerundet angegeben.

Die mitgetheilten Werthe zeigen in ihrer Gesammtheit ausnahmslos eine Wärmeentwickelung, während sie im einzelnen eine Gesetzmässigkeit bezüglich der Mengenverhältnisse ebenfalls durchaus nicht erkennen lassen; so gibt z. B. das Benetzen von 2 g Kieselsäure mit 2 g destillirtem Wasser nahezu dieselbe Wärmemenge, wie das Benetzen einer halb so grossen Gewichtsmenge Kieselsäure mit demselben Quantum Wasser etc. Ferner ergaben 5 g Kieselsäure mit 5 g Wasser eine Wärmemenge von 19,1°, während bei 2 g Kieselsäure und 2 g Wasser nur 4,1° beobachtet wurden; die entwickelten Wärmemengen sind also den benutzten Substanzmengen durchaus nicht proportional.

Leider konnte in Anbetracht der Witterung keine umfassendere Reihe systematischer Beobachtungen gemacht werden. Zu beachten ist auch hier, dass, obgleich in die Tabelle nur solche Versuche aufgenommen sind, bei denen die gesammte Flüssigkeit in die pulverisirte Substanz eingedrungen war, und, dem äusseren Anschein nach, auch eine durchgehende Benetzung der letzteren stattgefunden hatte, diese doch keineswegs als sicher anzunehmen ist.

Die grösste Wärmemenge zeigte sich bei der Benetzung von Kieselsäure und nächstdem von Thierkohle durch destillirtes Wasser und Amylalkohol, analog den früheren Resultaten. Ausserdem konnte durch diese Methode die Wärmeentwickelung auch bei den Substanzen nachgewiesen werden, welche, wie Glaspulver und Smirgel, bei den Beobachtungen ersterer Art eine solche nicht hatten erkennen lassen.

Jungk[1]) gibt auch einige Beobachtungen an, welche er bei Absorption von Wasser durch Schnee, den er bei einer Lufttemperatur von —7° eingefüllt hatte, erhielt. Ich habe ebenfalls einige diesbezügliche Versuche gemacht, kann jedoch den Resultaten, da der Schnee bei 0° und nahe unter 0° niemals trocken genug zu erhalten war, auch wenn derselbe, wie es Jungk that, bei einer weit unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur in das Absorptionsgefäss gebracht wurde, keine Bedeutung beimessen.

Schlussbemerkungen.

Jungk fasst die Resultate seiner Beobachtungen in folgender Weise zusammen:

„1. Wasser erniedrigt bei seiner Absorption durch Sand seine Temperatur oder erhöht sie, je nachdem es vorher unter oder über 4° warm ist. 2. Wasser von 0° erniedrigt seine Temperatur bei Absorption durch Schnee. 3. Die Erniedrigung ist als Folge der Verdichtung des Wassers aufzufassen."

Dem gegenüber rechtfertigen die angeführten Versuche den Satz:

Beim Benetzen von amorpher Kieselsäure, Kohle, Smirgel, Sand etc. durch destillirtes Wasser, Benzol und Alkohol tritt bei 0° und Temperaturen über 0° eine Temperaturerhöhung auf.

Fragt man nach der Ursache dieser Temperaturänderung, so kann zunächst ein Reibungsprocess der Flüssigkeitstheilchen gegen die Theile der pulverisirten Substanz in Frage kommen, wie ihn z. B. Maschke annimmt. Ein solcher schliesst nun aber vor allem eine Temperaturerniedrigung auch unter dem Dichtigkeitsmaximum des Wassers aus. Er würde sonach mit den Resultaten dieser Untersuchung vereinbar sein, wenn die durch Reibung erzeugten Wärmemengen nicht gegenüber den beobachteten ungemein gering wären. Dieselben können also immer nur einen sehr kleinen Bruchtheil der letzteren ausmachen. Bei den nach der thermometrischen Methode angestellten Versuchen fiel die Flüssig-

1) Jungk, l. c. p 298.

keit eine Höhe von 10 cm herab. Nimmt man eine mittlere Flüssigkeitsmenge von 10 g destillirten Wassers an, so ergibt sich für die erzeugte Wärmemenge ein Werth von 0,0024 Grammcalorien, also eine sehr kleine Grösse.

Es könnte sich ferner um eine Oberflächenvergrösserung der Flüssigkeit handeln, insofern die Flüssigkeit, welche vor dem Versuche nur die Glaswände benetzte, nach demselben über die Oberfläche sämmtlicher kleiner Pulverkörner ausgebreitet ist. Da eine solche jedoch immer, wie aus der Capillaritätslehre bekannt, mit einer Arbeitsleistung, also einem Wärmeverbrauch verbunden sein müsste, so könnte sie wohl als Ursache einer Temperaturabnahme, nicht aber einer Temperaturerhöhung gelten.

Jungk nimmt, wie oben angegeben, als Ursache der Temperaturänderungen eine Verdichtung der Flüssigkeit an, welche beim Benetzen des Pulvers eintritt; diese Annahme findet bei ihm ihre hauptsächlichste Stütze darin, dass er bei Wasser zwischen 0^0 und 4^0 eine Temperaturerniedrigung beobachtete.

Wird nämlich eine Flüssigkeit comprimirt, so gilt, unter der Voraussetzung eines adiabatischen Processes, nach W. Thomson die folgende Beziehung zwischen Druckzunahme und Temperaturänderung[1]):

$$dt = \frac{T \cdot \alpha}{E \cdot c_p \cdot \varrho_0} dp,$$

wo dp die Aenderung des Druckes, dt die der Temperatur, T die absolute Temperatur, α den wahren cubischen Ausdehnungscoëfficienten, E das mechanische Wärmeäquivalent, c_p die specifische Wärme bei constantem Druck, ϱ_0 die Dichte der Substanz bei 0^0 bezeichnet.[2]) Handelt es sich

1) Verdet-Rühlmann, Wärmetheorie 1. p. 481—484.

2) Setzt man in den für dp umgeformten Ausdruck z. B. $dt = +4{,}5^0$, $c_p = 1{,}0006$, $\varrho_0 = 0{,}001$ kg, $t = 10{,}7^0$, also $T = 284{,}7$ und $\alpha = 0{,}00011$, so ergibt sich in diesem Falle ein Druck von 6110,6 kg auf 1 qcm oder von 5913,6 at., ein Werth, der also noch beträchtlich erheblicher sein würde, wie derjenige Druck, welchem nach Bunsen (Wied. Ann. 24. p. 330. 1885) eine in der Nähe einer Glasfläche befindliche Wasserschicht exponirt sein soll.

also um Wasser, so folgt, dass eine Verdichtung desselben zwischen 0° und 4°, wo α negativ ist, eine Abkühlung, über 4° eine Erwärmung zur Folge haben muss. Bekanntlich ist diese theoretische Schlussfolge durch Compressionsversuche von Joule[1]) bestätigt worden.

Joule fand bei einer Temperatur t und einem Druck p in Kilogrammen auf 1 qcm die Temperaturzunahme $\theta\,(dt)$ in Centigraden:

t	p	θ	t	p	θ
	kg			kg	
1,20°	26,19	−0,0083°	30,00°	26,19	+0,0544°
5,00	26,19	+0,0044	31,37	16,17	0,0394
11,69	26,19	0,0205	40,40	16,17	0,0450
18,38	26,19	0,0314			

Dem gegenüber widersprechen, was die Temperaturänderungen beim Benetzen eines Pulvers mit Wasser betrifft, meine Beobachtungen der Annahme einer Verdichtung, soweit obige Gleichung eben hier überall Anwendung finden darf. Zugleich müsste ausserdem bei Annäherung an das Dichtigkeitsmaximum die Temperaturänderung im Falle einer Verdichtung abnehmen und bei 4° selbst Null werden; die oben mitgetheilten Werthe zeigen aber auch hierin nichts dem Entsprechendes, sondern vielmehr eine nahezu gleiche Temperaturerhöhung, sowohl über als unter 4°. Somit scheint mir ein Verdichtungsprocess, wie ihn Jungk nachgewiesen zu haben glaubt, bei der in Frage stehenden Erscheinung nicht im wesentlichen die Temperaturänderung zu bedingen.

Es mag auch noch hinzugefügt werden, dass im Falle einer Verdichtung des Wassers in den Poren des festen Körpers entsprechend der von J. Thomson[2]) theoretisch abgeleiteten, durch die Versuche von W. Thomson[3]), Mousson[4]), Dufour[5]), Bottomley[6]) u. a. experimentell bestätigten Folge-

1) Joule, Phil. Trans. **149.** p. 135. 1859.
2) J. Thomson, Edinburgh Trans. **16.** p. 5. 1849.
3) W. Thomson, Phil. Mag. (3) **37.** p. 123. 1850.
4) Mousson, Pogg. Ann. **105.** p. 161. 1858.
5) Dufour, Pogg. Ann. **114.** p. 530. 1861.
6) Bottomley, Pogg. Ann. **148.** p. 492. 1873; Nature **5.** 4. Jan. 1872. p. 185.

rung für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck eine Erniedrigung des Gefrierpunktes auch hier sich geltend machen müsste. Es ist mir jedoch bei einer Reihe diesbezüglicher Versuche in keinem Falle gelungen, eine solche nachzuweisen. Dagegen trat, was vielleicht für die von B. Schwalbe[1]) gegebene Erklärung der Eishöhlen von Wichtigkeit sein dürfte, wenn das aus Kieselsäure und Wasser bestehende Gemisch nicht beständig durch Rühren in Bewegung erhalten wurde, eine Unterkältung oft bis -8^0 ein.

Gegen eine chemische Reaction bei der Benetzung, die z. B. Tate[2]) annimmt, spricht sich schon Pouillet aus, obgleich gerade bei seinen Versuchen, speciell was diejenigen mit organischen Körpern anlangt, eine solche Einwirkung durchaus nicht unwahrscheinlich ist; allein die bei 100^0 getrocknete, sorgfältig gereinigte und geglühte amorphe Kieselsäure wird von den bei meinen Beobachtungen angewandten Flüssigkeiten nicht angegriffen, sodass die nachgewiesene Temperaturänderung nicht in einer chemischen Einwirkung der flüssigen und festen Substanzen ihre Begründung finden kann.

Endlich könnte man annehmen, dass die benutzten Pulver, speciell Kieselsäure, in den angewandten Flüssigkeiten quellungsfähig sind. E. Wiedemann und Lüdeking[3]) haben neuerdings gezeigt, dass bei der eigentlichen Quellung von Colloiden Wärme producirt wird. Ob eine solche Annahme berechtigt ist, mag dahingestellt bleiben. Will man auch sie nicht zulassen, so ist es nur möglich, dass auf eine bisher noch unbekannte Weise beim Benetzen eines festen Körpers potentielle Molecularenergie in Wärme übergeht, also eine Art physikalisch-chemischer Process stattfindet der sich lediglich auf die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und festem Körper beschränkt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg.

---

1) B. Schwalbe, Ueber Eishöhlen etc., Berlin 1886.
2) Tate, l. c. p. 509.
3) E. Wiedemann u. Lüdeking, l. c. p. 145.

VITA.

Ich, Franz Adolf Meissner, Sohn des Geh. Medicinalrathes Prof. Dr. Meissner, bin am 24. Februar 1861 zu Göttingen geboren. Meine Schulbildung erhielt ich grösstentheils auf dem königl. Gymnasium meiner Vaterstadt, welches ich nach bestandenem Maturitätsexamen Ostern 1881 verliess, um mich an der Universität München dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Im Herbst 1882 kehrte ich nach Göttingen zurück, wo ich zunächst als Einjährig-Freiwilliger diente und dann noch zwei weitere Semester verblieb. Im November 1884 bezog ich schliesslich nach verschiedenen durch Militärübungen veranlassten Unterbrechungen die Universität Strassburg i. E.

Während meiner Studienzeit habe ich vorzugsweise die Vorträge folgender Herren Professoren gehört. In München bei den Herren: v. Baeyer, Bauer, v. Jolly, v. Kobell, v. Nägeli, Pringsheim, v. Siebold, v. Zittel; in Göttingen: Enneper, Hübner, Hurwitz, v. Koenen, Riecke, Schwarz, Stern, Voigt, H. Wagner; in Strassburg: Fittig, Gerland, Kundt, Reye, Roth und Schering.

Ausserdem arbeitete ich praktisch in den Instituten der Herren: v. Baeyer, v. Jolly, v. Kobell in München; Riecke, H. Wagner, Schering in Göttingen; und zuletzt bei Hrn. Professor Dr. Kundt in Strassburg, welchem ich für die vielseitige, gütige Anregung und Förderung hier meinen innigsten Dank aussprechen möchte.

Fig. 1a.

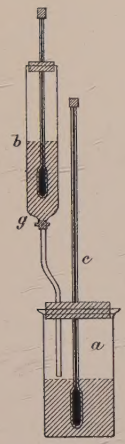

Fig. 2.

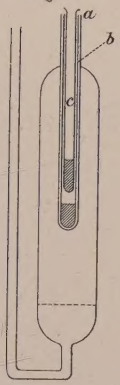
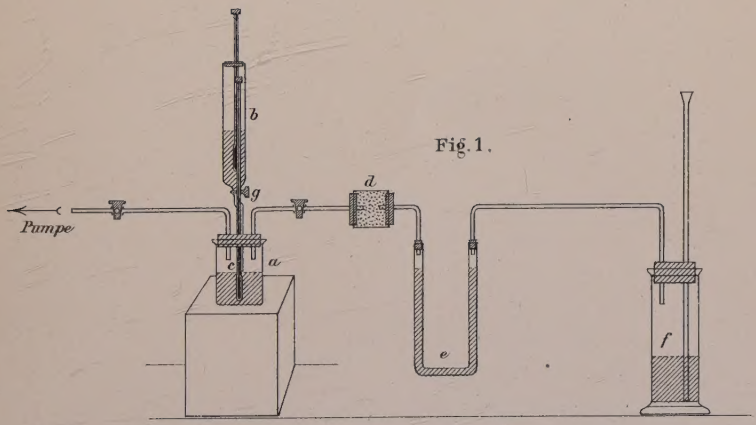
Fig. 1.